

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256002

(P 2 0 0 0 - 2 5 6 0 0 2 A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C01B 3/50		C01B 3/50	4D006
B01D 71/02	500	B01D 71/02	4G040
C22C 1/00		C22C 1/00	A
19/00		19/00	F

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-62325

(22) 出願日 平成11年3月9日 (1999.3.9)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の指定代理人 220000390

工業技術院物質工学工業技術研究所長

(71) 出願人 599032707

原 重樹

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業 技術研究所内

(72) 発明者 原 重樹

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業 技術研究所内

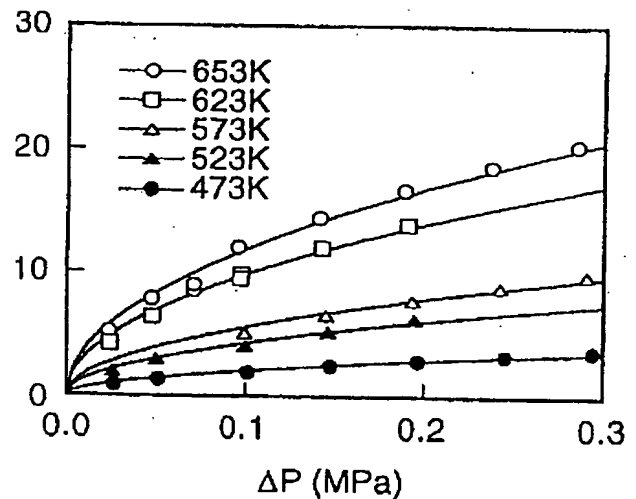
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質 Z r N i 合金系水素分離・解離用膜、その製造方法及びその活性化処理方法

(57) 【要約】

【課題】 水素のみに対して高い透過能を有し、水素雰囲気中でも充分な強度および構造安定性を有し、かつ、Pd等の貴金属を実質的に必要としない水素分離・解離用金属膜を提供する。

【課題を解決する手段】 液体急冷法を用いて、リボン状の非晶質ZrNi合金およびZrとNiを主成分とする非晶質多元合金を作成し、これを水素分離・解離用膜として用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質ZrNi合金からなる水素分離・解離用膜。

【請求項2】 ZrとNiを主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜。

【請求項3】 第3成分としてCuを添加した合金を用いる請求項2記載の水素分離・解離用膜。

【請求項4】 Zr、Ni、Cu等の金属を配合し、不活性ガス中で融点以上に加熱し、液体急冷法を用いて製造することを特徴とする水素分離・解離用膜材料の製造方法。

【請求項5】 水素分離・解離用膜を該膜材料の結晶化温度以下で、水素雰囲気中にさらすことを特徴とする水素分離・解離用膜の活性化処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水素を含有する混合ガス中から、水素を分離精製し、原子状に解離することができる膜と、膜に使用される材料の製造方法及び膜の活性化処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、気体水素分離膜材料としてはPdあるいはPd合金が使用されているが、これらは大変高価であり、それが実用上の大きな障害となっている。そこで、非貴金属からなる金属膜材料の探索が盛んに行われているが、ほとんどの場合、膜表面の酸化を防止すること、および、水素分子を解離して金属中に溶解させることを目的としてPd等の貴金属を表面に被覆する必要がある。また、電気化学的に水素透過を調べた研究例も多数報告されているが、この場合、水素はイオンの形で供給され、しかも、電圧を印加することにより、膜に何ら機械的な力を加えることなく大きな水素透過の駆動力を与えることができる。従って水素分子の解離が必要で、かつ、圧力差を駆動力とする気体水素の分離には、そのままの形で使用できる保証がない。非晶質ZrNi合金に関しては、シリコン基板上にスパッタリング法を用いてPdと非晶質ZrNi合金の2層からなる薄膜を作製し、その水素透過速度を電気化学的に測定した例（文献名J.O. Strom-Olsen, Y. Zhao, D. H. Ryan, Y. Huai, R. W. Cochrane "Hydrogen diffusion in amorphous Ni-Zr" J. Less-Common Metals, Vol. 172-174 (1991) p. 922-927）があるのみで、非晶質ZrNi合金を直接気体水素の分離・精製に適用できるかどうかは判らなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、水素のみに対して高い透過能を有し、水素雰囲気中でも十分な強度および構造安定性を有し、かつ、Pd等の貴金属を実質的に必要としない水素分離・解離用金属膜を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 非晶質ZrNi合金およびZrとNiを主成分とする非晶質多元合金は、水素分子の解離に対して優れた表面活性を有していることが判明した。したがって、Pd等の貴金属被覆をしなくとも高い水素解離能を発現することも判明した。しかも、水素雰囲気中でも十分な機械的強度を有しているため、多孔質材料や水素透過性金属等の支持体を実質的に必要としない水素分離膜として使用することができることも判明した。さらに、結晶化温度以下で上記非晶質合金膜の両面を水素雰囲気にさらすことにより、短時間で安定な水素透過特性を得ることができ、かつ、水素透過速度も向上することが判っている。本発明でいう水素雰囲気とは、水素を含む雰囲気であれば良く、アルゴン等の不活性気体が存在していても良い。したがって、本発明の水素分離・解離用膜は、水素分子解離のための触媒としてPd、Pt、Ru等の貴金属を実質的に必要としないばかりか、多孔質材料や水素透過性金属等の支持体を実質的に必要としない点において利点を有する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の形態としては、種々考えられるが、次の形態が一般的である。

(1) 非晶質ZrNi合金からなる水素分離・解離用膜。

(2) ZrとNiを主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜。

(3) 第3成分としてCuを添加した合金を用いる上記2記載の水素分離・解離用膜。

(4) Zr、Ni、Cu等の金属を配合し、不活性ガス中で融点以上に加熱し、液体急冷法を用いて製造することを特徴とする水素分離・解離用膜材料の製造方法。

(5) 水素分離・解離用膜を該膜材料の結晶化温度以下で、水素雰囲気にさらすことを特徴とする水素分離・解離用膜の活性化処理方法。

## 【0006】

## 【実施例】 実施例1

Zr 8.7 g、Ni 10.0 gをアルゴン50 kPa雰囲気下でアーク溶解して合金試料を作成した。これを数mm程度に粉碎し、石英ノズルに入れ、アルゴン50 kPa雰囲気下で高周波誘導加熱により溶解した。これを2000 rpmで回転している直径200 mmの銅ロールの周囲に噴出させることにより急冷し、幅5 mm厚さ0.03 mmのリボン状非晶質Zr<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>を作製した。得られたリボン状試料を気体透過測定セルに固定し、一方の面には純水素あるいはアルゴン水素混合ガスを、他方にはスweepガスとしてアルゴンを導入した。水素透過速度の評価は、セルから排出されるこのスweepガスの組成をガスクロマトグラフを用いて分析することにより行った。水素透過実験の前に活性化処理として573 K、0.3 MPaの水素雰囲気に膜両面を1時間さらし、その後一旦653 Kで水素透過を行った。第1図に473~653 Kにおける水素透過速度を示す。金属膜は一般に、表面の酸化物

層等が水素溶解の障害となってそのままでは十分な水素透過特性を示さない。しかしながら、非晶質 $Zr_{50}Ni_{50}$ 合金は水素雰囲気中でNiが表面に偏析し、これが水素解離の触媒になるため、Pd等の貴金属被覆がなくとも優れた水素透過特性を発現することができた。また、非晶質 $Zr_{50}Ni_{50}$ 合金は厚さ0.03 mmと薄いにもかかわらず水素雰囲気中でも充分な機械的強度を維持しているため、供給圧0.1 MPaに対して $1 \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ オーダーという実用レベルの透過流束を実現することができた。

【0007】さらに、試料が崩壊しておらず水素のみを選択的に透過することを、金属膜中を透過することのできないヘリウムを水素の代わりに供給することにより確かめた。その結果、473 Kから653 Kの範囲では水素透過測定後のヘリウムの透過は全く見られず、膜は崩壊しておらず水素分離膜として使用できることが判った。本測定装置のヘリウムに対する測定限界は $1 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ なので、ヘリウムに対する水素の透過速度の比は少なくとも $10^6$ である。これほど高い水素選択性を持つ分離膜を実現することは、この様な非多孔質金属膜を用いない限り、通常極めて困難なことである。さらにいずれの温度でも0.2 MPaの圧力差に耐え、4週間にわたる水素透過実験に持ちこたえられることも確認した。なお、膜両面にスパッタリング法を用いてPdを10 nm被覆した非晶質 $Zr_{50}Ni_{50}$ 膜は活性化処理を施さなくとも安定した水素透過速度が得られるが、その大きさはPd被覆のない非晶質 $Zr_{50}Ni_{50}$ 膜に活性化処理を施したものとはほぼ同じであり、従ってPd等の貴金属がなくとも充分な水素解離活性が得られることが分かった。

#### 【0008】実施例2

Zr 14.1 g、Ni 16.2 g、Cu 1.4 gをアルゴン50 kPa雰囲気下でアーク溶解して合金試料を作成した。これを数mm程度に粉碎し、石英ノズルに入れ、ア

ルゴン50 kPa雰囲気下で高周波誘導加熱により溶解した。これを2000 rpmで回転している直径200 mmの銅ロールの周囲に噴出させることにより急冷し、幅5 mm厚さ約0.04 mmのリボン状非晶質 $Zr_{50}Ni_{50}Cu_5$ を作製した。これを気体透過測定セルに固定して573 Kにセットした。活性化処理を施す前、大気圧でアルゴン-25%水素混合ガスを導入してから約2時間後の水素透過速度は $0.002 \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ であったが、この温度で大気圧の純水素雰囲気に膜両面をさらして活性化処理を行うことにより $0.32 \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ まで改善された。膜の両面にPdを10 nm蒸着した試料の水素透過速度は $0.33 \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ であり、従ってPd等の貴金属がなくとも充分な水素解離活性を有していることが分かる。

#### 【0009】

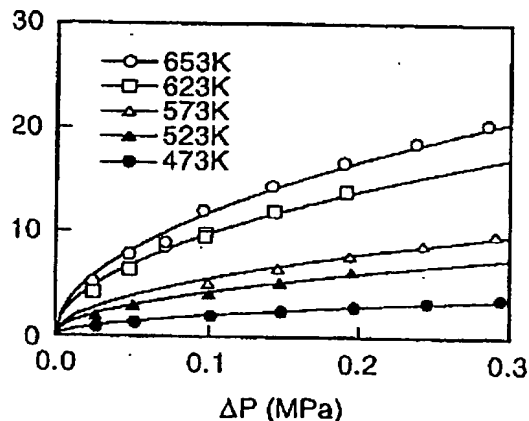
【発明の効果】本発明によれば、Pd等の貴金属を用いることなく、しかも単ロール液体急冷法を用いて作製されたりボン状試料に何ら複雑な処理を施すことなく水素分離膜を得ることができる。従って、従来のPd合金膜に比べ原材料費は2桁程度安くでき、かつ、製造コストも極めて低く抑えられる。この様な膜を用いることにより、半導体製造や燃料電池に必要な高純度水素を安く供給することができるようになる。また、金属膜の透過速度は一般に水素、重水素、三重水素で異なることが知られており、この膜を用いて水素同位体分離を行うことも可能だと考えられる。

#### 【0010】

##### 【図面の簡単な説明】

第1図は、実施例1の水素分離・解離膜について、473 K、523 K、573 K、623 K、653 Kの各温度における水素透過速度 ( $10^{-3} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )と膜両面の水素分圧差 (MPa)の関係を示したものである。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 1 2 年 1 月 6 日 ( 2 0 0 0 . 1 . 6 )

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非晶質 ZrNi 合金からなる水素分離・解離用膜。

【請求項 2】 Zr と Ni を主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜。

【請求項 3】 第 3 成分として Cu を添加した合金を用いる請求項 2 記載の水素分離・解離用膜。

【請求項 4】 Zr、Ni、Cu 等の金属を配合し、不活性ガス中で融点以上に加熱し、液体急冷法を用いて製造することを特徴とする水素分離・解離用膜材料の製造方法。

【請求項 5】 Zr と Ni を主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜の両面を該膜材料の結晶化温度以下で、水素雰囲気にさらすことを特徴とする水素分離・解離用膜の活性化処理方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 5

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 0 5】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態としては、種々考えられるが、次の形態が一般的である。

(1) 非晶質 ZrNi 合金からなる水素分離・解離用膜。

(2) Zr と Ni を主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜。

(3) 第 3 成分として Cu を添加した合金を用いる上記 2 記載の水素分離・解離用膜。

(4) Zr、Ni、Cu 等の金属を配合し、不活性ガス中で融点以上に加熱し、液体急冷法を用いて製造することを特徴とする水素分離・解離用膜材料の製造方法。

(5) Zr と Ni を主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜の両面を該膜材料の結晶化温度以下で、水素雰囲気にさらすことを特徴とする水素分離・解離用膜の活性化処理方法。

## 【手続補正書】

【提出日】平成 1 2 年 4 月 5 日 ( 2 0 0 0 . 4 . 5 )

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非晶質 ZrNi 合金からなる水素分離・解離用膜。

【請求項 2】 Zr と Ni を主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜。

【請求項 3】 第 3 成分として Cu を添加した合金を用いる請求項 2 記載の水素分離・解離用膜。

【請求項 4】 Zr と Ni を主成分とする金属を配合し、不活性ガス中で融点以上に加熱し、液体急冷法を用いて製造することを特徴とする水素分離・解離用膜材料の製造方法。

【請求項 5】 Zr と Ni を主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜の両面を該膜材料の結晶化温度以下で、水素雰囲気にさらすことを特徴とする水素分離・解離用膜の活性化処理方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 5

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 0 5】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態としては、種々考えられるが、次の形態が一般的である。

(1) 非晶質 ZrNi 合金からなる水素分離・解離用膜。

(2) Zr と Ni を主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜。

(3) 第 3 成分として Cu を添加した合金を用いる上記 2 記載の水素分離・解離用膜。

(4) Zr と Ni を主成分とする金属を配合し、不活性ガス中で融点以上に加熱し、液体急冷法を用いて製造することを特徴とする水素分離・解離用膜材料の製造方法。

(5) Zr と Ni を主成分とする非晶質多元合金からなる水素分離・解離用膜の両面を該膜材料の結晶化温度以下で、水素雰囲気にさらすことを特徴とする水素分離・解離用膜の活性化処理方法。

フロントページの続き

(72)発明者 榑 啓二

茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術院  
物質工学工業 技術研究所内

(72)発明者 伊藤 直次

茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 工業技術院  
物質工学工業 技術研究所内

F ターム(参考) 4D006 GA41 KE05P KE06P KE16P  
MA03 MA30 MA31 MB04 MB15  
MB16 MC02X NA50 PB19  
PB66  
4G040 FA04 FB09 FC01 FD07 FE01